La química de los cristales deformados o imperfectos

J. M. Thomas

Hace unos cuarenta años que se sugirió la existencia en los sólidos de dislocaciones o discrepancias respecto a una estructura perfecta; en época reciente, ha ido admitiéndose cada vez más su influencia sobre las propiedades químicas de los sólidos. En este artículo se describen las bases de esta evolución, considerando ejemplos concretos de las consecuencias químicas de las dislocaciones, sobre todo en cuanto se refiere a la reactividad superficial y general de los sólidos.

En contra de la impresión que a menudo propagan los especialistas en cristalografía por rayos X, ocupados primordialmente con la estructura de sólidos ideales, todos los cristales reales contienen, aparte las impurezas, algunas imperfecciones en su estructura. Los átomos, moléculas o iones que constituyen los cristales naturales y la inmensa mayoría de los sintéticos rara vez están adecuadamente colocados o regularmente ordenados en toda la extensión del sólido. Y aunque los defectos puntiformes, tanto vacantes como intersticiales (Fig. 1) son, en general, termodinámicamente estables (en el sentido de que la energía necesaria para crearlos está más que compensada por la entropía de configuración correspondiente a su presencia), los defectos lineales o dislocaciones (son términos sinónimos) son termodinámicamente inestables [1]. Por tanto, la mayoría de los sólidos, incluso los cristalinos, no están en auténtico equilibrio.

El concepto de dislocación data de 1934 cuando, independientemente pero casi a la vez, tres investigadores [2, 3 y 4] describieron una discrepancia bien definida (la dislocación de borde o cortadura, Fig. 2), respecto a una estructura perfecta, para explicar la relativa facilidad con que se podían deformar plásticamente los metales y otros cuerpos. Con anterioridad Prandtl había utilizado un concepto análogo al de las dislocaciones por deslizamiento. Es fácil imaginar otro tipo de defecto lineal, la dislocación llamada helicoidal [5]: en un cristal perfecto se hace deslizar la zona definida por XYZ (Fig. 2(a)) de modo que la superficie de la izquierda quede más abajo que la de la derecha, aunque es todavía parte de ella. Realmente el cristal se ha transformado en una superficie continua arrollada en hélice (o tornillo). Todas las líneas de dislocación que, por definición, representan el límite entre aquella porción del cristal que se ha deslizado y la que no ha variado pueden, en general, tener carácter de hélice y de cuña (Fig. 2(b)).

Los especialistas en física del estado sólido, en metalurgia y en ingeniería han utilizado profusamente el concepto de dislocaciones para dar [6] interpretaciones refinadas y convincentes de la resistencia de los sólidos, y aclarar diversos procesos o fenómenos mecánicos afines, tales como el endurecimiento por tiempo o por trabajo, así como la facilidad de fractura. Análogamente, el concepto de dislocación ayuda a comprender muchas de las propiedades eléctricas, dieléctricas, magnéticas y ópticas de los sólidos. Por ejemplo, se advierte con facilidad (Figs. 2 y 3) que el proceso de deformación plástica por deslizamiento no implica forzosamente el movimiento simultáneo de todos los átomos en el plano de deslizamiento: más bien puede comenzar en algún lugar (Fig. 3) y extenderse por el resto como resultado del movimiento de una dislocación (proceso semejante al avance de un ciempiés, desplazando una ondulación progresiva a lo largo del cuerpo). Interpretaciones así pueden explicar cuantitativamente la resistencia que se observa en un cristal, y aclaran por qué el proceso de deslizamiento se limita a ciertos planos y orientaciones: a menudo, pero no siempre, el plano de deslizamiento es uno de estructura compacta, por ejemplo (111) en los metales cúbicos de cara centrada (c.c.c.), y (0001) en los sólidos hexagonales; pero el sentido del deslizamiento es, prácticamente siempre, un vector de estructura compacta, por ejemplo [110] en los metales c.c.c. En un sólido iónico, como el cloruro de sodio, el sistema deslizante se designa (110) [110], significando que las dislocaciones resbalan en los planos (110) con la orientación [110].

Hasta hace poco se tendía a prescindir de la química de las dislocaciones y, en particular, de los cristales deformados. Salvo admitir que las dislocaciones ofrecen una vía fácil para la difusión en el estado sólido (por ejemplo, siguiendo el núcleo de una dislocación de borde (Fig. 3(b)), casi la única consecuencia trascendente de las dislocaciones considerada por todos los químicos (gracias a la perspicacia de un físico, Frank [7]) es la influencia que las dislocaciones helicoidales

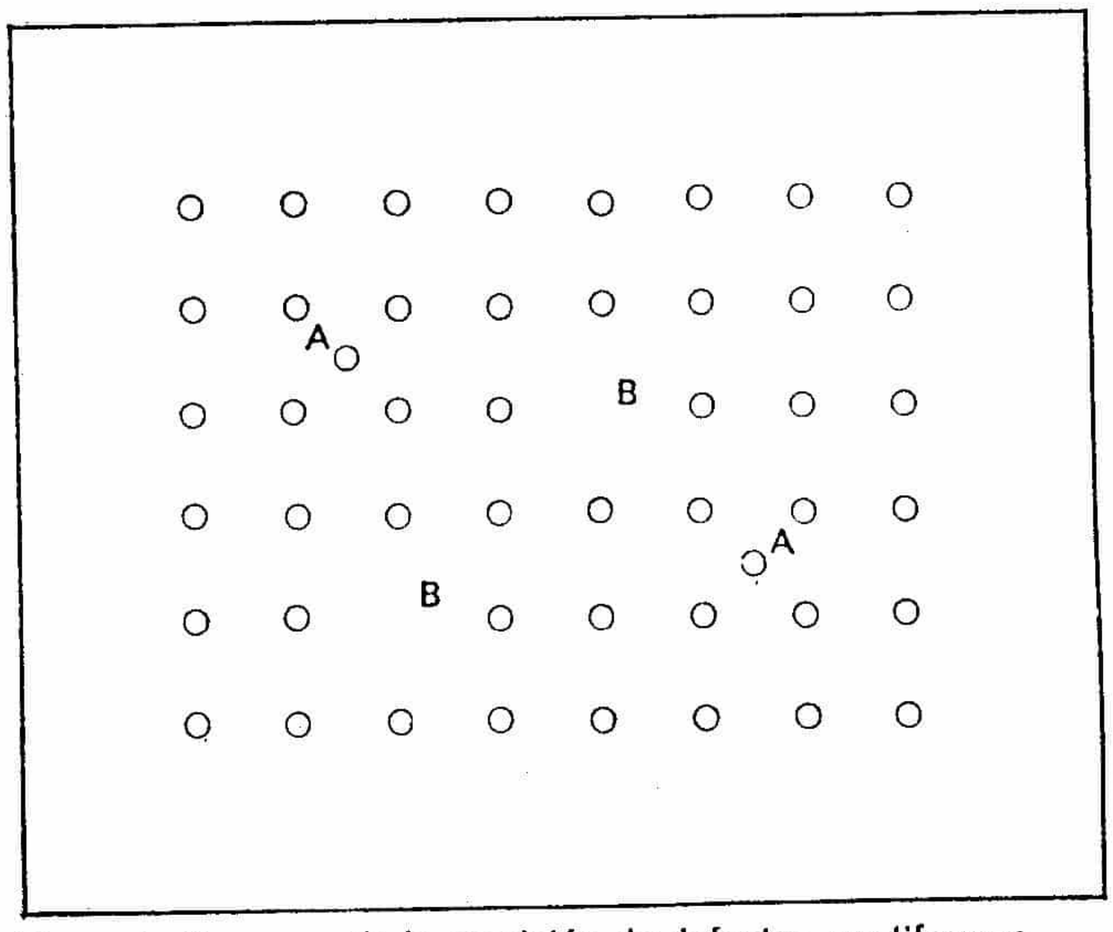


Figura 1 Esquema de la aparición de defectos puntiformes. Hay dos tipos principales: intersticiales, A, y vacantes, B.

J. M. Thomas
Nació en Carmarthenshire (1932) y cursó estudios en el *University College of Wales*, Swansea, y en la Universidad de Londres donde alcanzó su doctorado. En 1958 pasó al *University College de North Wales*, Bangor, como profesor auxiliar. Desde 1965 hasta 1969 ha desempeñado misiones docentes en química en Bangor. Actualmente es catedrático y jefe de los *Edward Davies Chemical Laboratories* en Aberystwyth. Sus intereses científicos se relacionan con las propiedades de superficie y generales de los sólidos, principalmente en lo tocante a defectos estructurales, química de los carbones y grafito, así como la semiconductividad y fotoconductividad de los compuestos orgánicos.

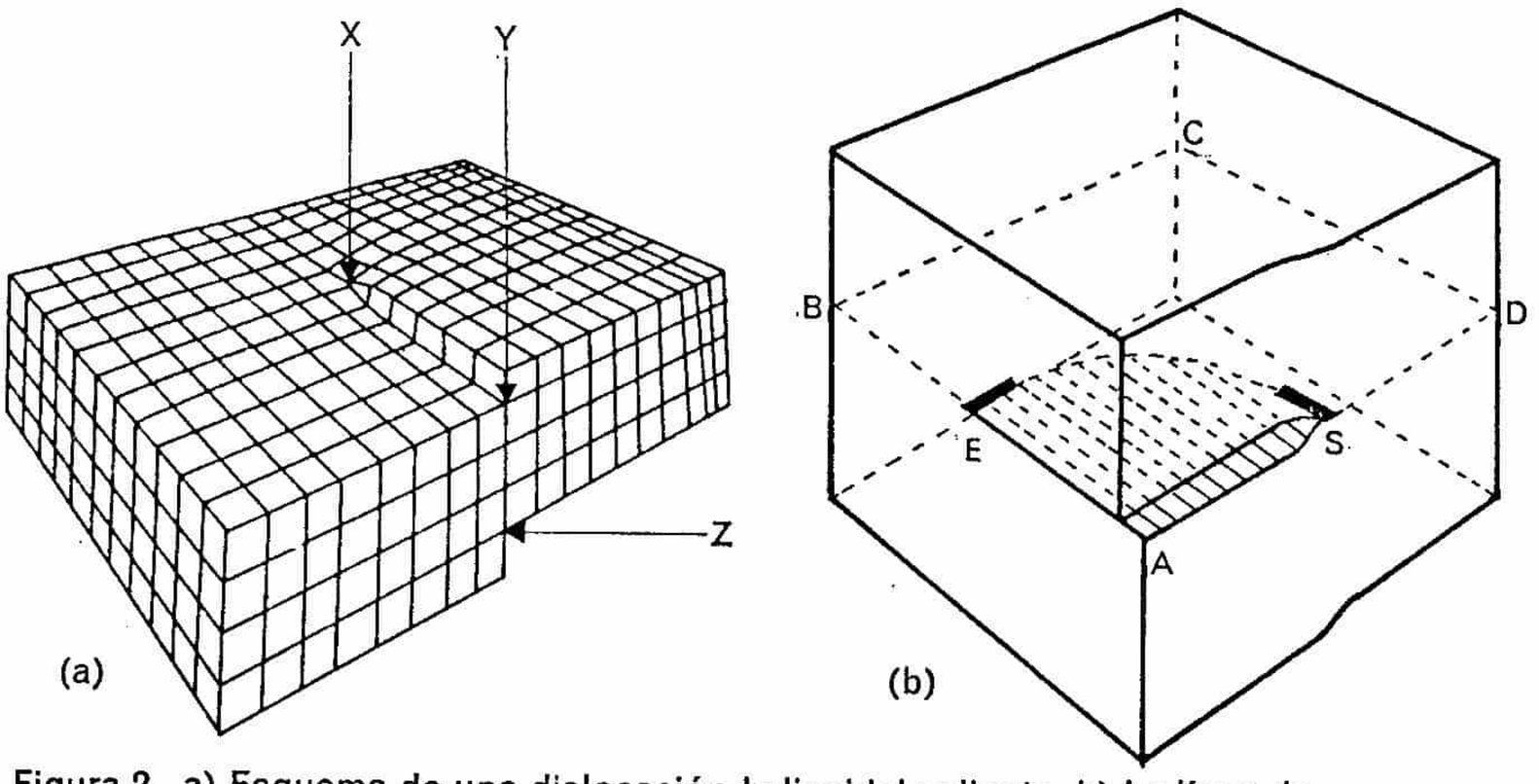
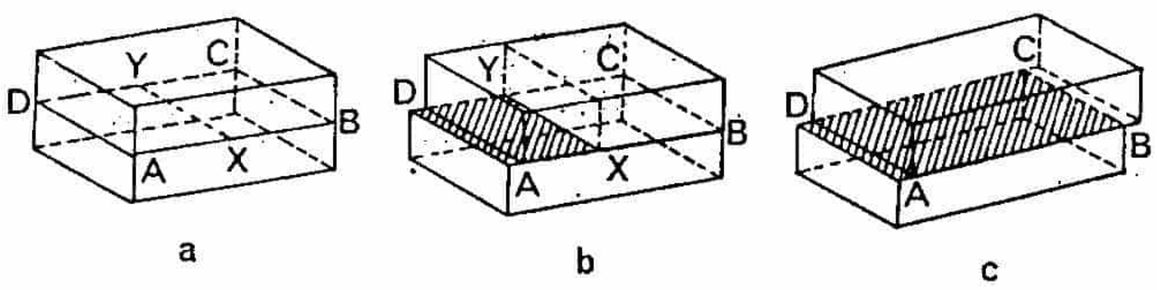


Figura 2 a) Esquema de una dislocación helicoidal saliente. b) La línea de dislocación en el plano ABCD de deslizamiento es del tipo de borde puro en E, y helicoidal pura en S.



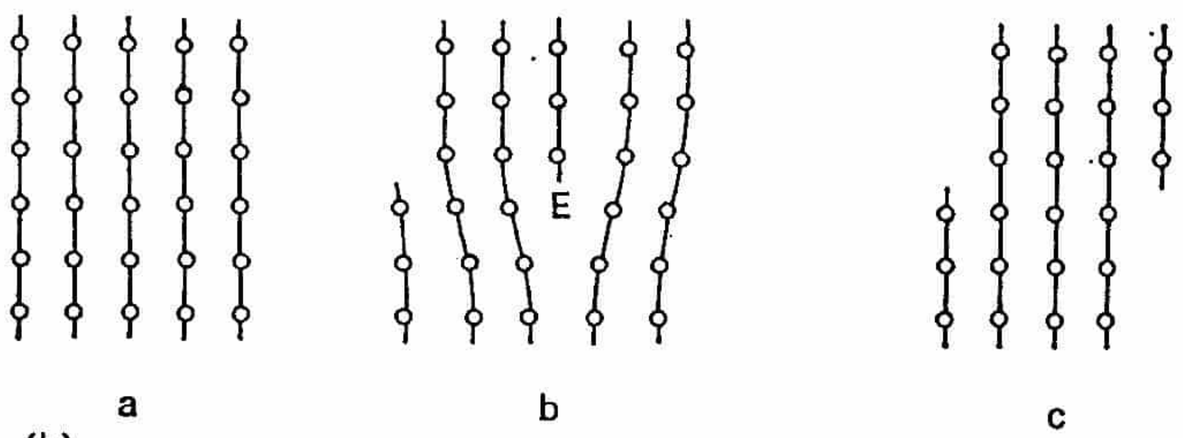


Figura 3 a) Formación de una dislocación de borde pura XY en el plano de deslizamiento ABCD. b) Movimiento de una dislocación de borde a través de un plano de deslizamiento. El núcleo de la dislocación es perpendicular al plano del dibujo y llega hasta E.

salientes tienen en el crecimiento de los cristales, sobre todo los aciculares [8]. La velocidad de crecimiento que se observa en un cristal rodeado de su propio vapor poco sobresaturado es muchísimo mayor que el valor máximo admitido por la teoría, basándose en suponer que la condensación tiene lugar en superficies fundamentalmente planas. No obstante, si la superficie tiene una dislocación helicoidal saliente la situación cambia: se dispone de un escalón permanente para la nucleación y resulta un característico crecimiento helicoidal. Recíprocamente, la vaporización o la disolución de un cristal (véase más adelante) con subsaturaciones pequeñas se incrementa en una dislocación helicoidal saliente, formándose allí una depresión espiral cuyo paso depende (a menudo es igual en magnitud) del llamado vector de Burgers de la dislocación. Este vector representa la amplitud y sentido del deslizamiento y es una propiedad fundamental de la dislocación. A menudo los vectores de Burgers son iguales a los vectores de celdilla unitaria; no obstante, pueden ser mayores (resistencia múltiple) o menores (dislocaciones parciales) que la unidad. En la Fig. 4, una dislocación helicoidal saliente[1] en un cristal

[1] Realmente, en este núcleo hay dos hélices del mismo sentido.

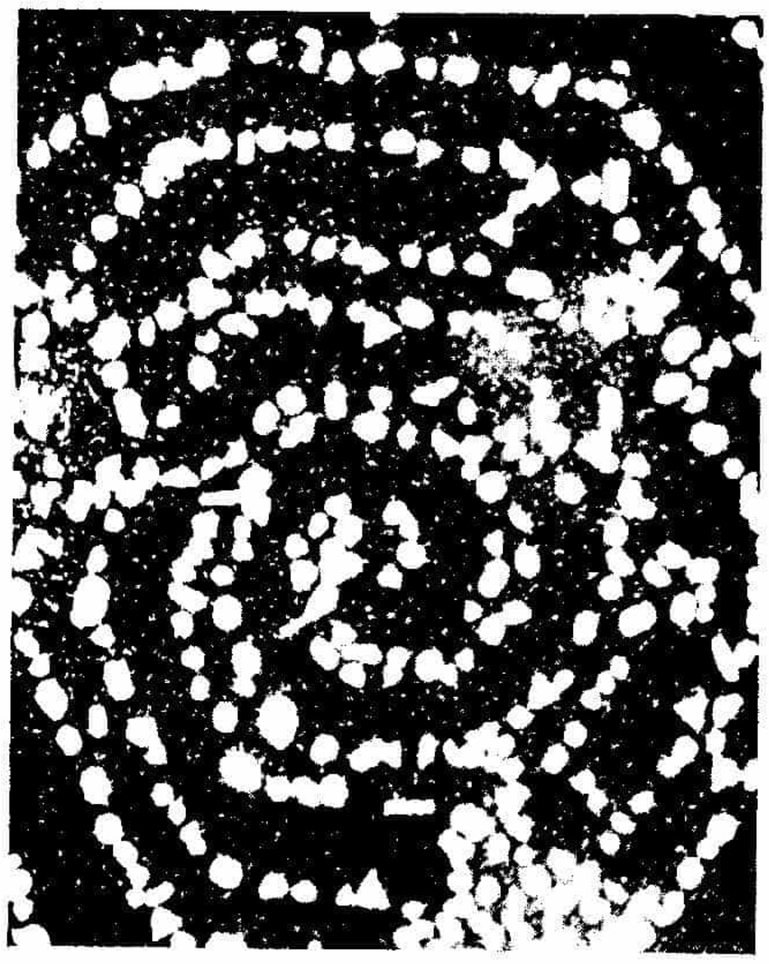


Figura 4 Hélice doble sombreada con cristalitas de oro en una superficie en parte oxidada de un cristal de grafito natural. Los vectores de Burgers de las hélices son muy grandes (véase el texto). (×1850)

de grafito natural se ha convertido primero, por oxidación con oxígeno, en una depresión espiral que luego se ha hecho visible en un microscopio electrónico «decorando» la superficie mediante oro evaporado desde una fuente alejada. En los pasos de la espiral [9, 10] hay una nucleación selectiva de las cristalitas de oro que crecen epitaxialmente (o sea, con una orientación determinada por la separación cristalográfica entre las caras basales (ooo*l*) del grafito). Los vectores de Burgers de cada una de estas determinadas hélices son excepcionalmente grandes (casi 50 nm). En general, los pasos de espiral son monoatómicos o monomoleculares. Sin embargo, cuando los vectores de Burgers son muy grandes, el núcleo de la hélice permanece vacío [11] o se llena de impurezas: de ordinario el solvente en cuyo seno ha crecido el cristal. El radio r del núcleo «hueco» depende del módulo de rigidez μ, de la energía superficial γ del sólido y de la magnitud del vector de Burgers b según la ecuación

$$r = \mu b^2/8\pi^2\gamma$$

Recientemente los químicos han ido comprobando la importancia que tienen las dislocaciones en muchos fenómenos, aparte del crecimiento de los cristales. Así, los investigadores que se han ocupado de las transformaciones fotoquímicas, descomposición, disolución, oxidación y otros muchos aspectos de la química del estado sólido han llegado forzosamente a la conclusión de que las dislocaciones y los defectos conexos pueden tener una gran trascendencia en estos campos. Casi todo el resto de este artículo tiende a aclarar brevemente, con un conjunto imparcial de ejemplos, lo cierto de esta afirmación. Sin embargo, antes debemos señalar cómo se aprecian e identifican las dislocaciones, pues la fácil asequibilidad de varias técnicas adecuadas es en gran parte responsable de haber despertado el interés de los químicos por este arcano sector de los estudios sobre el estado sólido.

La microscopía electrónica por transmisión es ahora suficientemente capaz (resolución <0,20 nm) para permitir la observación directa de las dislocaciones [12, 13].

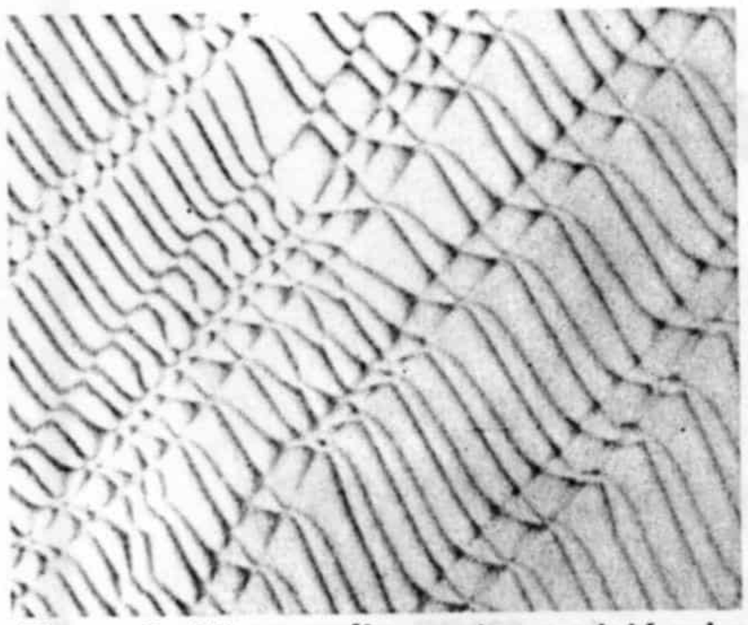
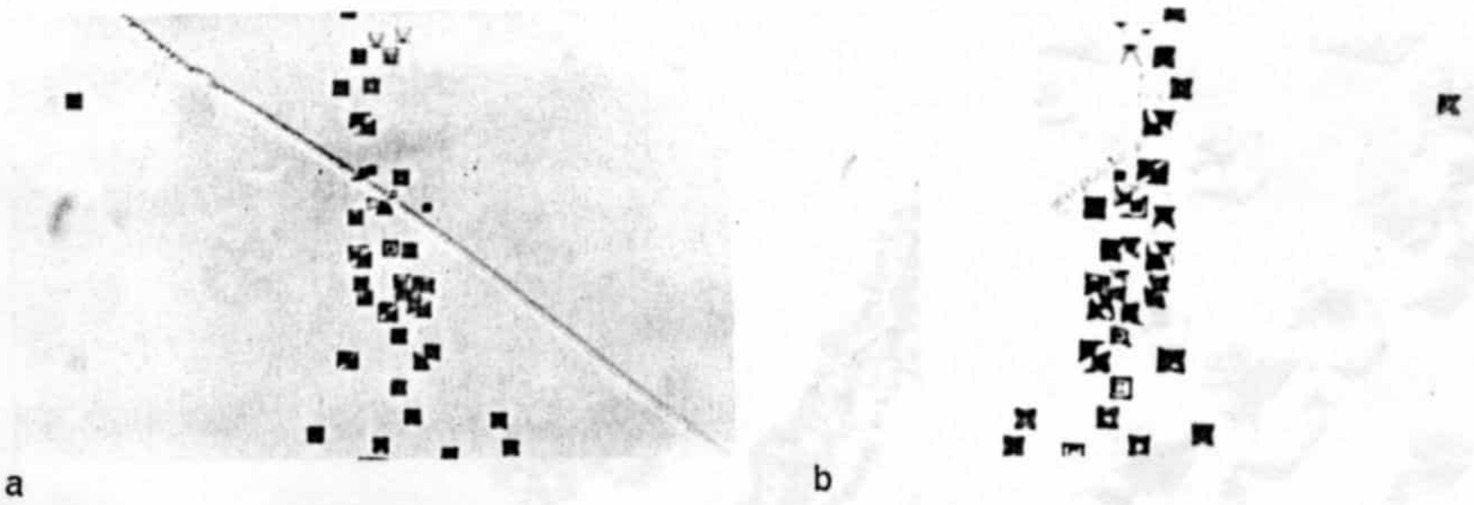


Figura 5 Micrografía por transmisión de electrones en una red de dislocaciones en el plano basal de MoS_2 natural (molibdenita). Las dislocaciones resultan visibles por contraste en la difracción. (×11 800)



a b

Figura 6 a) y b) Correlación de las picaduras de ataque en caras correspondientes de crucero separadas en $NiSO_4.6H_2O$. Reactivo de ataque: etanol hirviente. (×40)

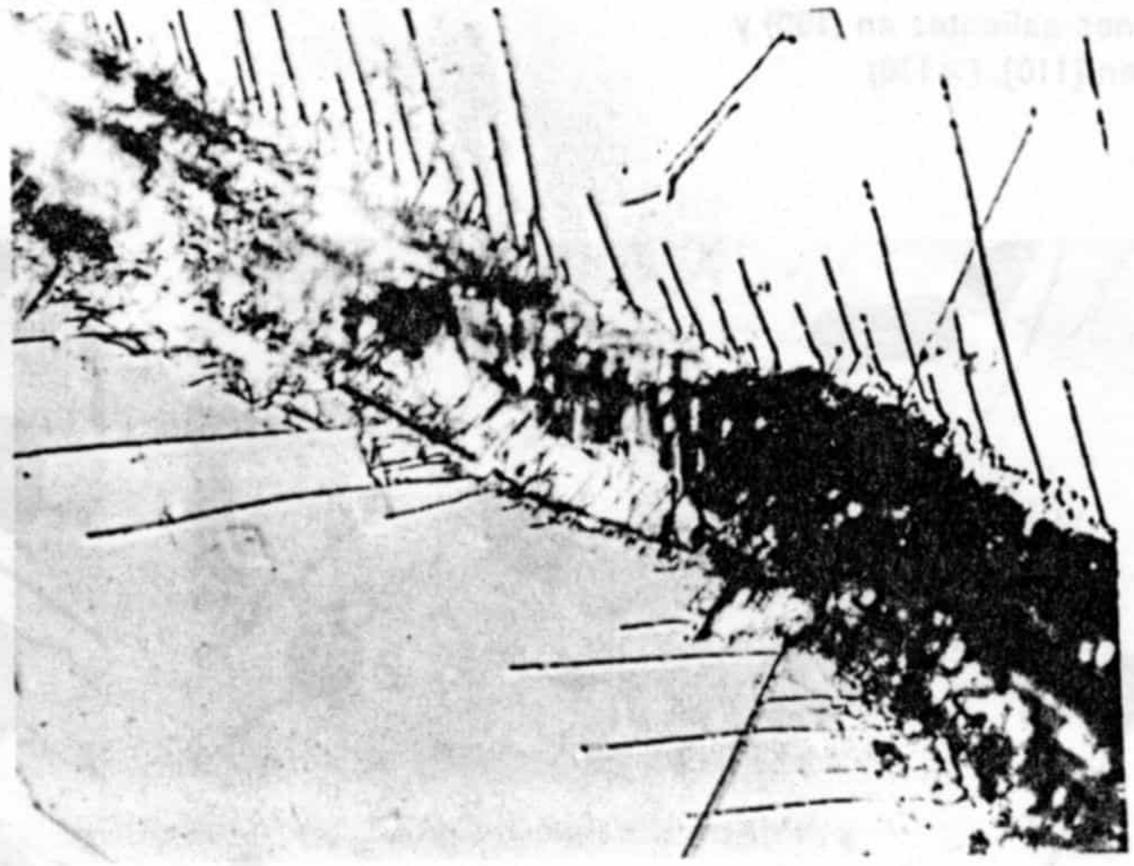


Figura 7 Micrografía por contraste de interferencia en una cara de crucero (100) de un cristal de formiato de manganeso (II) dihidratado que ha sido ligeramente rayado con una aguja. Las picaduras de ataque en dislocaciones, agrupadas, producidas por etanol, están alineadas según [011] y [01$\bar{1}$] y, en menor grado, según [010]. (×120)

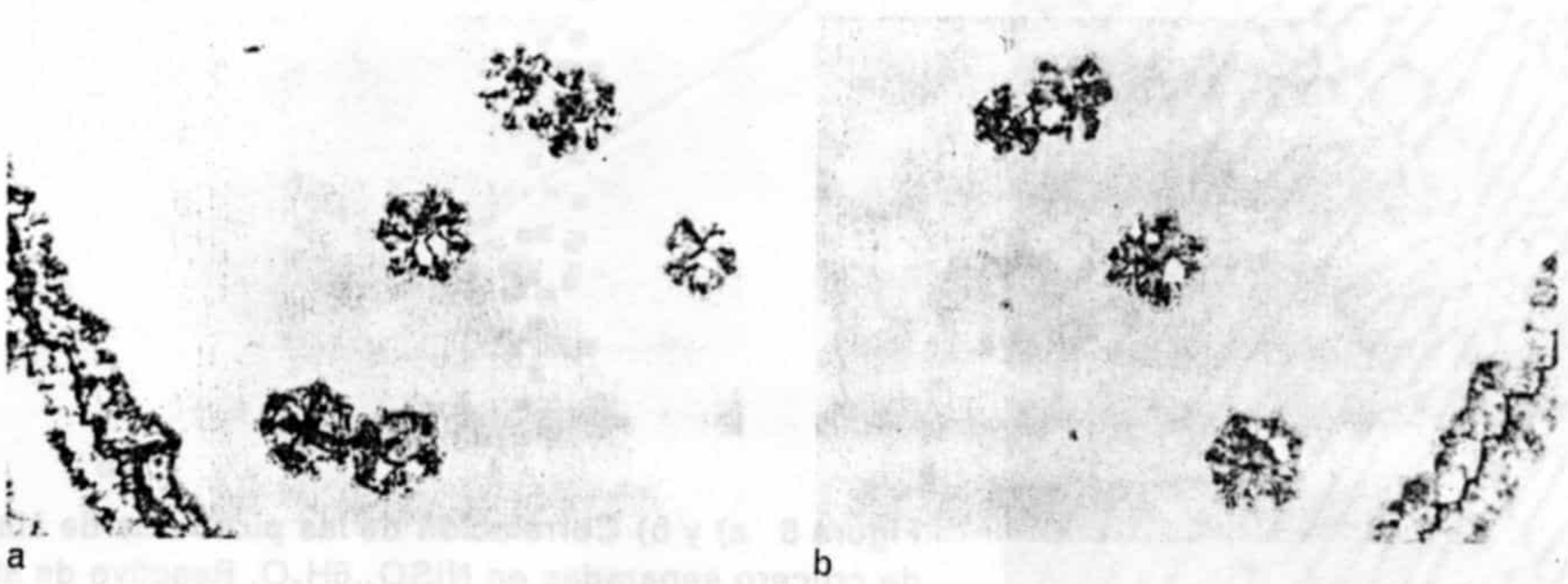
Sin embargo, este procedimiento no es el más conveniente, ni tampoco lo es el afín de las franjas de muaré. Es mucho más sencillo utilizar un microscopio electrónico (en general con poca amplificación) de modo que «muestre» las dislocaciones por contraste en la difracción (la condición de Bragg puede cumplirse en la zona perturbada cerca de un núcleo de dislocación cuando no hay reflexión en otras regiones ideales). La Fig. 5 representa un sistema de dislocaciones en el plano basal (ooo*l*) en una estructura laminar de MoS_2 [14]. La microscopía de campo iónico (véase [15]) muestra estructuras a escala atómica y puede servir para estudiar dislocaciones aisladas o alineadas en materiales refractarios. Las alineaciones originan la formación de límites con ángulos pequeños (infragranulares) y la microscopía de campo iónico ha aclarado la amplitud de los desplazamientos atómicos en las zonas entre cristalitas. Revela que es muy pequeña la zona de desorden entre dos cristalitas mal orientadas y que, entre ellas, y dependiendo de la índole exacta del límite infragranular, existe una zona de transición (con desorden atómico relativo) de dos o tres átomos de diámetro.

Los procedimientos químicos para detectar dislocaciones aprovechan el que en los núcleos de la dislocación hay un incremento de reactividad y una nucleación selectiva de especies producidas en la masa. El número de dislocaciones dentro de un sólido puede estimarse fácilmente por crucero y posterior ataque con un reactivo que actúe sobre el resto de la superficie en sitios «ideales» con mucha menor intensidad que en los núcleos de dislocaciones salientes. Sucede a menudo que al efectuar el crucero se causan dislocaciones adicionales [16]. Una peculiar mezcla de buen sentido químico e intuición rige la elección del reactivo más adecuado para el ataque en las dislocaciones. El etanol es muy adecuado para el $NiSO_4.6H_2O$ [17]; para el antraceno sirven perfectamente el sulfúrico fumante y otros reactivos [18, 19]. Las Figs. 6(a) y (b) indican las zonas de salida de dislocaciones en las caras (oo*l*) del $NiSO_4.6H_2O$ ortorrómbico. La Fig. 7 muestra una superficie rayada de formiato de manganeso (II) dihidratado (FMD) atacada luego con etanol para destacar alineaciones de dislocaciones muy próximas que afloran en la cara [20]. Esta micrografía resume una variante moderna del experimento, descrito por vez primera en las notas de laboratorio de Faraday [21], quien indicó que la eflorescencia del carbonato sódico decahidratado tenía lugar selectivamente en las huellas de rayaduras. Rayando la cara (100) del FMD con una aguja fina se introducen dislocaciones; sus puntos terminales están alineados según [011], [01$\bar{1}$] y [010], presentando una reactividad selectiva en el ataque ulterior. Aunque un ataque prolongado suele proporcionar información valiosa sobre el número, densidad[1] y trayectorias de las líneas de dislocación en los sólidos (no sólo sus puntos terminales en las superficies), otro procedimiento químico, más satisfactorio pero de aplicación menos general, consiste en «decorar» las líneas. Puede conseguirse de dos modos: por difusión de ciertas impurezas como cobre en silicio; o por reacción fotoquímica, como los halogenuros de plata que, irradiados con luz visible, depositan plata a lo largo de las líneas de dislocación. Para ver las dislocaciones se usa luego una técnica de microscopía óptica adecuada, como la de infrarrojo (para Cu en Si) [22]. Análogamente, pueden hacerse visibles las dislocaciones en acenaftileno mediante formación selectiva de dímeros por irradiación con ultravioleta [23].

Presentaremos ahora una breve visión panorámica de la «química de las dislocaciones», concentrándonos en la reactividad del estado sólido.

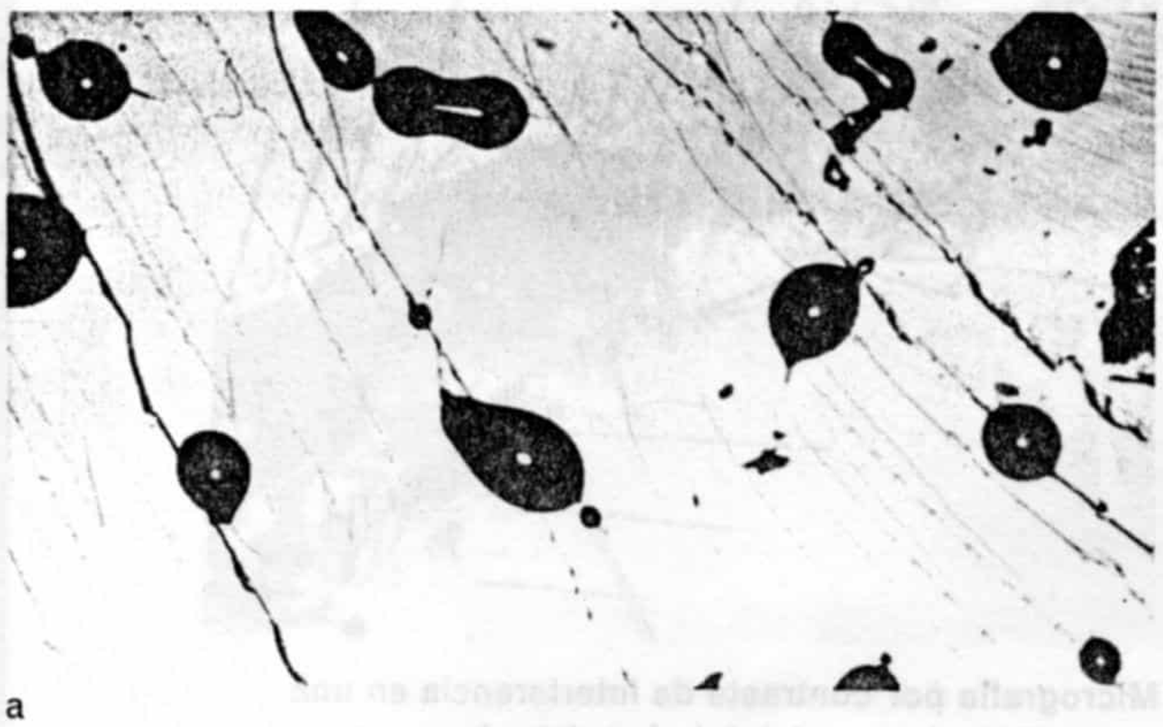
[1] La densidad se suele definir como el número de apariciones por unidad de área, y puede llegar a valer 10^{12} cm^{-2} en un metal muy deformado.

Figura 8 Micrografía por contraste de interferencia que muestra la descomposición selectiva de la calcita en dislocaciones salientes en (100) y alineadas en [110]. (×170)

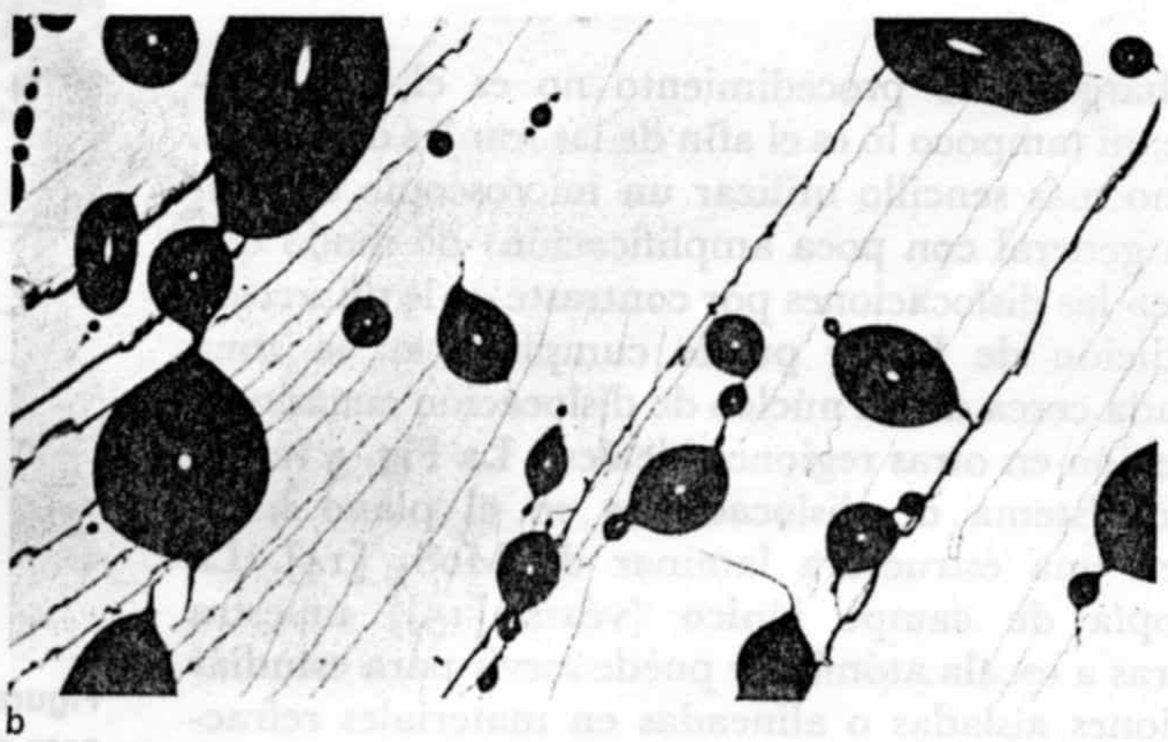


a b

Figura 9 a) y b) Centros de descomposición (producidos en vacío a 320°K) en caras de crucero separadas de $NiSO_4.6H_2O$ (×200)



a



b

Figura 10 a) y b) Caras separadas que muestran desprendimiento de agua después de calentar en vacío durante 5 h a casi 400°K. Los escalones de crucero revelan la presencia de dislocaciones salientes en la cara (100). (×45)

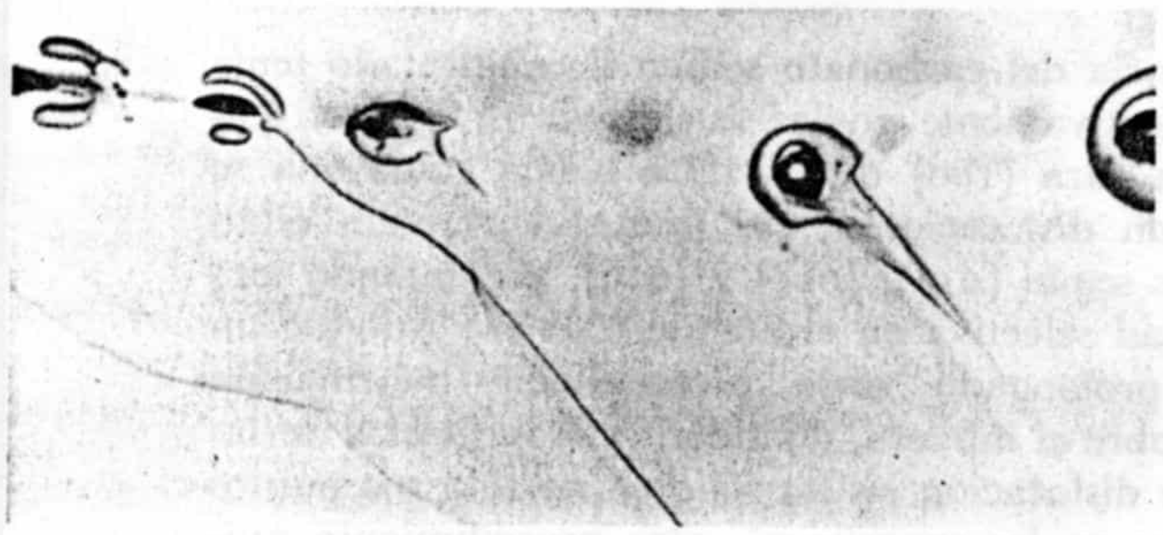


Figura 11 Límite de inclusión, en sacarosa, revelado por crucero. Obsérvese el corte de las columnas de agua en los núcleos de las dislocaciones helicoidales. (×100)

Reacciones de descomposición en estado sólido

Estas reacciones han resistido mucho tiempo una interpretación «mecanística» detallada y sólo desde hace poco se ha aclarado de modo teórico su complejidad. (Para una revisión amplia véase [24]). Cuando un sólido se descompone en otro sólido y en un gas (el arquetipo de un gran número de transformaciones térmicas y fotoquímicas en la química orgánica y en la inorgánica) se sabe por razonamientos sobre la energía libre, que han de formarse bastantes núcleos germinales en la matriz originaria. El ritmo de aparición y de crecimiento de estos núcleos fija la forma cinética del proceso global. Hasta hace poco, la mayor parte de las explicaciones admitían que en todos los sitios de la estructura originaria había igual probabilidad para permitir la nucleación. Pero, en parte por la tensión adicional correspondiente a una dislocación y, en parte, por la alteración estereoquímica junto al núcleo de la dislocación, es obvio que la formación de núcleos germinales puede, para algunas reacciones, resultar privilegiada en una dislocación saliente. Todavía no se han aclarado bien los modos detallados por los que las reacciones selectivas en los defectos lineales influyen en los tipos cinéticos de las reacciones de descomposición, pero hay pruebas irrefutables de la trascendencia de las dislocaciones en dichas reacciones [25, 26]. Está demostrado que, en la reacción $CaCO_{3(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$ aparecen «volcanes» de descomposición, pero no al azar, en las caras {100} de los rombos de crucero de la calcita; que la descomposición selectiva está acentuada en las dislocaciones que se deslizan en los planos {100} y $\{2\bar{1}\bar{1}\}$, pero no tanto en aquéllas que lo hacen en el $\{11\bar{1}\}$ (Fig. 8). En este caso particular, las razones estereoquímicas probablemente compensen los factores energéticos como causas primarias del aumento de reactividad en las dislocaciones [27].

La deshidratación térmica del $NiSO_4.6H_2O$ da una prueba notable de que no es al azar la formación de núcleos en los centros de descomposición. En dos mitades correspondientes se ve [17] una distribución casi idéntica de descomposición (Figs. 9(a) y (b)). La falta de una correlación perfecta (1 : 1) implica que están contaminados algunos lugares de las dislocaciones salientes: se prevé mayor probabilidad de adsorción de impurezas

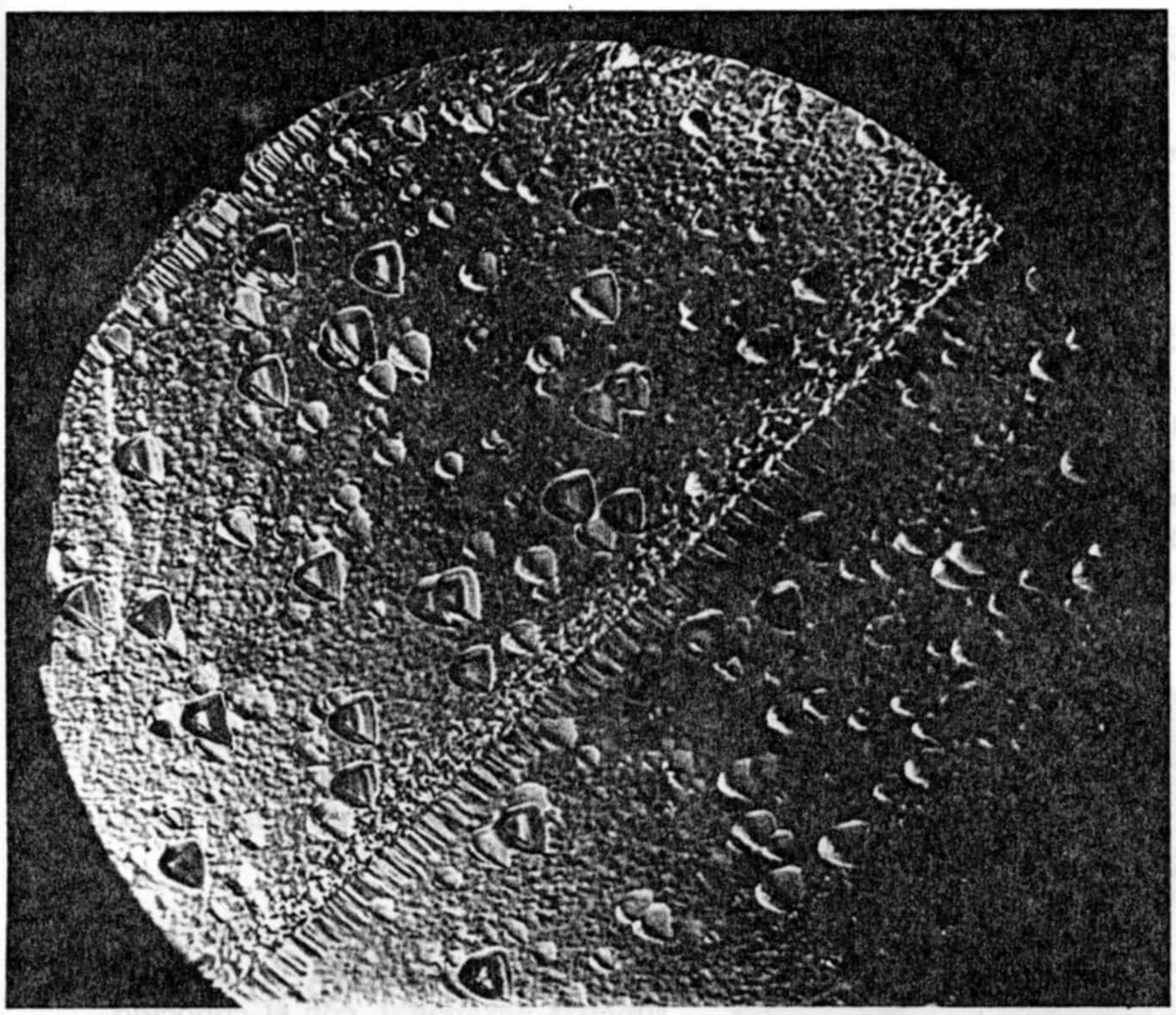


Figura 12 Micrografía por contraste de interferencia mostrando dislocaciones aisladas y otras alineadas del tipo (110) [001] que han formado bandas gemelas en calcita. Ataque con ácido tartárico en agua. (×70)

Figura 13 Volcanes de descomposición en la cara de crucero después de calentar en vacío durante 6 h a casi 400°K. Obsérvense «satélites» indicadores de que durante la descomposición se producen dislocaciones adicionales. (×500)

Figura 14 Picaduras por vaporización, centradas en dislocaciones salientes en las caras (00/) de pentaeritritol [34]. (×375)

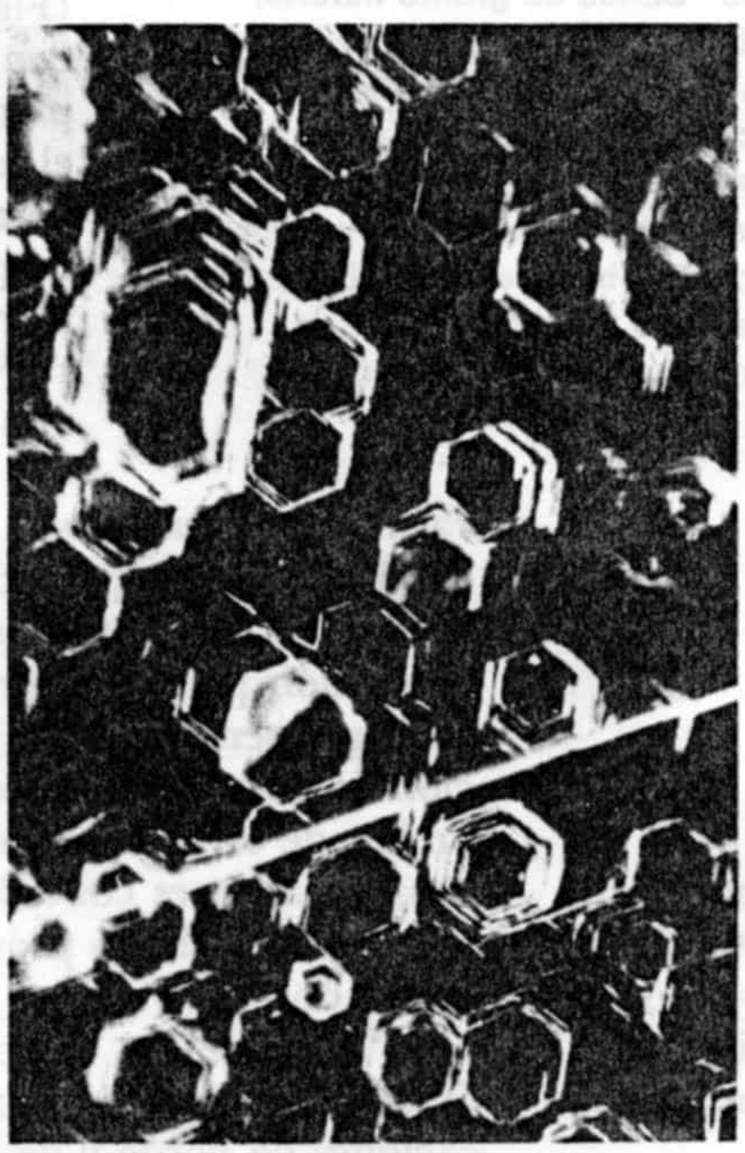


Figura 15 Picaduras hexagonales, centradas en dislocaciones no basales en la cara (000/) de un monocristal de grafito. Ataque con O_2(13 Nm^{-2} a 1000°K) durante 2 h. (×125)

(la anchura del hueco depende de la energía interfacial del par sólido-líquido γ). En la sacarosa, como en el grafito, las dislocaciones que cortan a los planos activos de crucero tienen vectores de Burgers muy grandes, por lo que a lo largo de las dislocaciones hay canales de «agua» de algunas micras de diámetro (Fig. 11)[1]. El crucero en un monocristal a menudo libera el agua de estas vías (Figs. 10 (a) y (b)); un calentamiento posterior de la sacarosa hasta que se inicie la caramelización, con el desprendimiento correspondiente de H_2O y CO_2, da lugar a la multiplicación de las dislocaciones, como lo prueba la aparición de volcanes satélites en la superficie (Fig. 13). Hay motivos para creer [29] que las etapas primeras de la polimerización en fase sólida tienen mucho en común con los procesos iniciales que acompañan el incremento de destrucción de la sacarosa en las dislocaciones.

Disolución y vaporización de cristales

Hasta ahora, los estudios sobre cristales deformados tendían a situar, mediante disolución, los puntos de salida de las dislocaciones individuales y alineadas. La Fig. 12 muestra la facilidad con que pueden seguirse las huellas de bandas gemelas (formadas extrañas en las dislocaciones, precisamente por haber una mayor reactividad.

Cuando los vectores de Burgers son grandes, la contaminación en los núcleos de las dislocaciones puede ser en términos relativos, muy considerable; por ejemplo, los núcleos «huecos» antes mencionados pueden ser invadidos por el disolvente donde ha crecido el cristal

[1] La conductividad eléctrica de la sacarosa aumenta mucho a causa de estas vías, y se demostrado que la corriente es protónica [28].

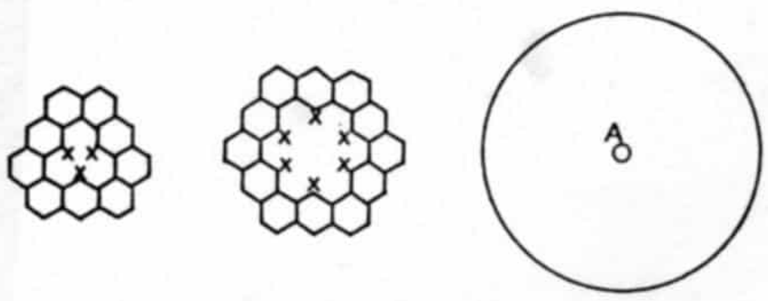


Figura 16 Esquema de la expansión de una vacante individual hacia la superficie exterior en grafito, por oxidación anisotrópica selectiva con O_2. El disco, centrado en A, tiene 3,35 Å de profundidad.

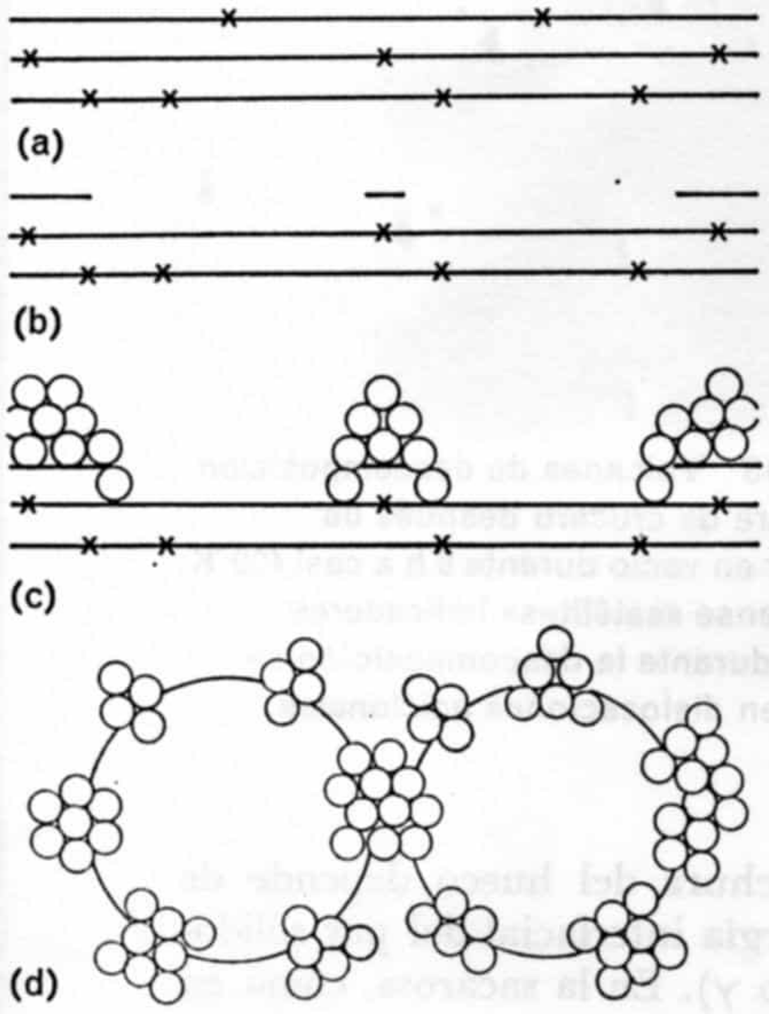


Figura 17 Las (*x*) en a) indican la posición de vacantes en la estructura, distribuidas al azar en cada capa. Después de oxidar con O_2, las vacantes en la capa superior se han ensanchado; ver b), pero a causa de la acentuada anisotropía del proceso de oxidación, la capa segunda y las adyacentes no están perforadas. La nucleación de oro (indicada por círculos) es selectiva c), y vistas en planta, las vacantes ensanchadas y decoradas aparecen como en d).

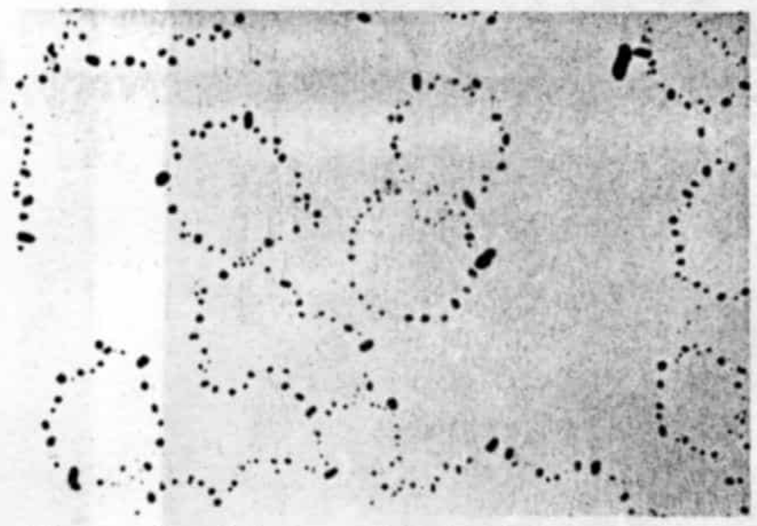


Figura 18 Micrografiá electrónica típica de una superficie basal de grafito después de oxidar 10 min con O_2 a 1110°K y 1,33 Nm^{-2} de presión, y decorar con oro. (×30 000)

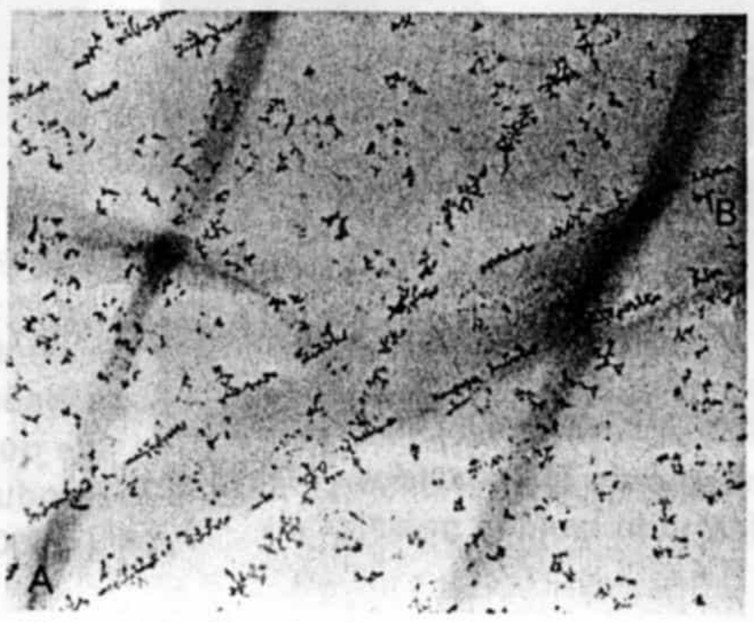


Figura 19 Banda de grafito natural, decorada con oro (<100 nm de ancho). La zona obscurecida AB indica la existencia de una faja con defecto de apilamiento dentro de la de borde, con el correspondiente resalte en la superficie hecho visible por el oro. El cambio de altura debe ser solamente una fracción del espaciado entre capas, 3,35 Å. (×12 000)

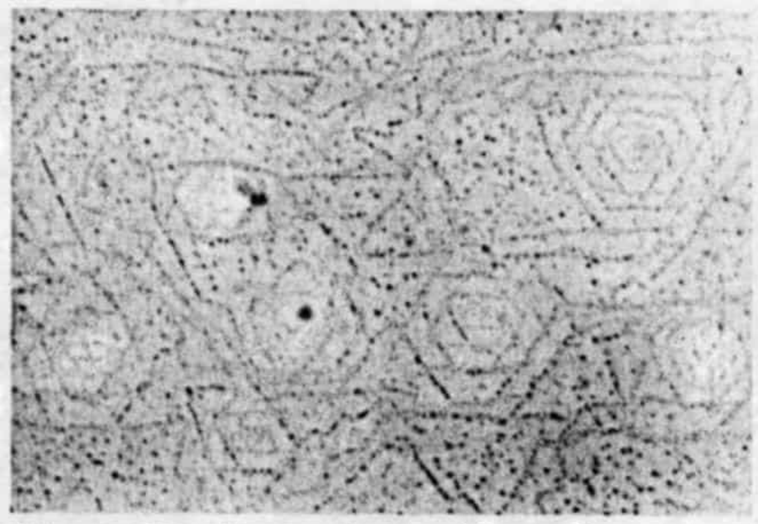


Figura 20 Depresiones triangulares (producidas por oxidación [40]) y decoradas con oro, en diez u once capas sucesivas. Cada escalón decorado tiene 6,15 Å de ancho. (×13 000)

por dislocaciones del tipo (110) [001]) utilizando como reactivo de ataque disolución acuosa de ácido tartárico. Algunos estudios cuantitativos recientes [30, 31] de la energía de activación en lugares perfectos y en dislocados, indican que la dislocación altera de modo significativo los procesos de disolución.

En cuanto a la vaporización, está comprobado [32] que el desprendimiento selectivo de átomos o moléculas en las dislocaciones salientes es una de las técnicas mejores para conocer en una estructura la densidad de dislocación y sus diversos tipos posibles. El antimonio sólido [33] se vaporiza fácilmente en moléculas tetratómicas (que son fundamentalmente «preformadas» en ciertos tipos de núcleos de dislocación) procedentes de lugares en las caras (ooo*l*) que coinciden con dislocaciones salientes no basales. Análogamente, se han realizado hace poco [34] estudios por vaporización y ataque sobre el compuesto orgánico laminar pentaeritritol, $C(CH_2OH)_4$, que tiene un considerable enlazamiento por hidrógeno entre las capas. Mediante micrografías (Fig. 14) ha sido posible identificar las dislocaciones no basales que hay en este sólido y evaluar su influencia sobre las propiedades eléctricas.

Oxidación de sólidos laminares

El grafito pertenece a la clase de simetría hexagonal, con el conocido orden de apilamiento ABABAB. Cabe esperar, y así lo confirma la microscopía electrónica por transmisión (Fig. 5), que los planos basales (ooo*l*) con estructura compacta sean los planos de deslizamiento principales; el número de dislocaciones en planos basales de un monocristal de grafito después de una deformación relativamente pequeña llega a ser hasta de 10^{10} cm^{-2}. Las dislocaciones basales, aunque muchísimo más abundantes que las no basales (la densidad de éstas rara vez supera los 10^6 cm^{-2} en muestras de grafito natural), no bastan para determinar la reactividad química del grafito. Así, en la oxidación por O_2 las energías de activación para extraer un átomo de carbono tanto de un lugar perfecto como si se trata de un lugar en dislocación de plano basal disociado, son idénticas dentro de los límites de error experimental [35]. Las dislocaciones no basales salientes conceden excepcional reactividad a los átomos de carbono próximos a sus núcleos. Por micrografía óptica (Fig. 15) se ve cómo el ataque por O_2 a 1000°K(13Nm^{-2} de presión) origina picaduras de ataque hexagonales, la mayor parte centradas en dislocaciones de borde y de hélice no basales.

Puede evaluarse la cinética del proceso de ataque multilaminar según los planos basales, a partir del ritmo de la expansión lateral de las picaduras del ataque [36]. Sin embargo, recientemente se ha desarrollado una técnica nueva y muy sensible basada, en parte, en la notable anisotropía de la oxidación del grafito y, en parte, sobre el «decorado» de los resaltes atómicos en las superficies [37, 38], que es capaz de proporcionar información sobre el ritmo de ataque en capas únicas durante la oxidación. Con esta técnica pueden también obtenerse otras informaciones [35, 39], incluyendo la determinación del número intrínseco de vacantes en la estructura del grafito, así como el ritmo de producción de vacantes

individuales en las caras exteriores del grafito por reacción química. Como hay probabilidad mucho mayor de oxidación (por el O_2) a lo largo del plano de la capa que perpendicularmente a él (la razón de anisotropía [39] se aproxima a 10^{13}), una vacante expuesta (Fig. 16(a)) se amplía, en dos dimensiones, cuando pasan a gas los átomos marcados X. Así se forma una depresión circular (Fig. 16(c)) de 33,5 nm de profundidad, con centro en A. Cuando la superficie de grafito parcialmente oxidada se expone luego a átomos de oro evaporados desde una fuente alejada, se decoran de preferencia los resaltes monoatómicos (Fig. 17). Las cristalitas de oro son opacas a los electrones, al revés que el grafito subyacente, por lo que en un microscopio electrónico se aprecian con facilidad las vacantes ampliadas (Fig. 18). La técnica de decorado del ataque permite detectar una vacante entre 10^{10} átomos de carbono superficiales, y es tan sensible a diminutas peculiaridades topográficas que se aprecian crestas y valles con dimensiones menores que las atómicas (como las que causa en una superficie la presencia de una dislocación disociada situada más profunda en el cristal, como AB de la Fig. 19).

Mediante experimentos de oxidación efectuados con MoS_2 natural (molibdenita) se confirma que con el método de decorar el ataque se revelan las peculiaridades de una capa. Dada la simetría hexagonal [40] de este cristal, se prevé que las oquedades triangulares de una capa producidas por la oxidación se reorientarán al pasar a la capa siguiente, y así se ha confirmado en la práctica (Fig. 20).

Otras consecuencias de las dislocaciones

En cuanto a la reactividad, se ha demostrado que las dislocaciones tienen también gran influencia en la catálisis heterogénea [41], y en las transformaciones fotoquímicas, por ej. en el proceso fotográfico, y en la formación de dímeros en sólidos orgánicos [23, 42, 43]. Pero falta mucho por hacer hasta establecer tanto las razones fundamentales como el mecanismo detallado de la reacción selectiva. También ha sido valioso el concepto de dislocaciones para aclarar problemas estructurales. Así, los óxidos como Mo_9O_{26} y $W_{20}O_{58}$ pueden considerarse [44] como derivados de la estructura del tipo ReO_3 originaria, por omisión regular de determinados planos con oxígeno sólo del tipo $\{hko\}$; el mecanismo de formación de la estructura probablemente implica la ascensión de dislocaciones a través de la estructura. Del estudio de las propiedades eléctricas de muchos semiconductores y aisladores (con técnicas de corrientes limitadas por la carga espacial y con otras) resulta que la deformación mecánica modifica significativamente las propiedades electrónicas del sólido [45]. Este es un campo que merece todavía considerable atención.

Agradecemos el permiso para reproducir fotografías ya aparecidas en las publicaciones: *Journal of the Chemical Society*, *Transactions of the Faraday Society*, *Proceedings of the Royal Society* y *Carbon*.

Referencias

[1] Cottrell, A. H. «Dislocations and Plastic Flow in Crystals», Oxford University Press, Londres. 1953.
[2] Taylor, G. I. *Proc. R. Soc.*, A, **145**, 362, 1934.
[3] Polanyi, M. *Z. Phys.*, **89**, 660, 1934.
[4] Orowan, E. *Ibid.*, **89**, 605, 634, 1934.
[5] Burgers, J. M. *Proc. K. ned. Akad. Wet.*, **42**, 293, 1939.
[6] Cottrell, A. H. «Mechanical Properties of Matter», John Wiley. Londres. 1964.
Cottrell, A. H. y Kelly, A. *Endeavour*, **25**, 27, 1966.
[7] Frank, F. C. *Adv. Phys.*, **1**, 91, 1952.
[8] Gordon, J. E. *Endeavour*, **23**, 8, 1964.
[9] Evans, E. L. Ph.D. Tesis, Universidad de Gales (Bangor), 1967.
[10] Evans, E. L., Bahl, O. P. y Thomas, J. M. *Carbon*, **5**, 587, 1967.
[11] Frank, F. C. *Acta Crystallogr.*, **4**, 497, 1951.
[12] Heidenreich, R. D., Hess, W. M. y Ban, L. L. *J. appl. Crystallogr.*, **1**, 1, 1968.
[13] Thomas, J. M. *Chemy Britain*, **6**, 60, 1970.
[14] Bahl, O. P., Evans, E. L. y Thomas, J. M. (Trabajo no publicado.)
[15] Brandon, D. G. *Endeavour*, **23**, 90, 1964.
[16] Forty, A. J. *Proc. R. Soc.*, A, **242**, 392, 1957.
[17] Thomas, J. M. y Renshaw, G. D. *J. chem. Soc.*, A, 2753, 1969.
[18] Williams, J. O. y Thomas, J. M. *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 1720, 1967.
[19] Robinson, P. M. y Scott, H. G. *J. Crystal Growth*, **1**, 67, 1967.
[20] Thomas, J. M., Williams, J. O. y Clarke, T. A. (En preparación.)
[21] Faraday, M. *Phil. Trans. R. Soc.*, 55, 1834.
[22] Dash, W. C. *J. appl. Phys.*, **29**, 705, 1958.
[23] Cohen, M. D., Ron, I., Schmidt, G. M. J. y Thomas, J. M. *Nature, Lond.*, **224**, 167, 1969.
[24] Young, D. A. «Decomposition of Solids». Pergamon Press, Oxford. 1966.
[25] Thomas, J. M. y Renshaw, G. D. *J. chem. Soc.*, A, 2058, 1967.
[26] Fox, P. G. y Soria-Ruiz, J. *Proc. Roy. Soc.*, A, **314**, 429, 1970.
[27] Thomas, J. M. y Renshaw, G. D. *Chem. Communs*, 1247, 1968.
[28] Thomas, J. M. y Williams, J. O. *Ibid.*, 209, 1968.
[29] Bamford, C. H. y Eastmond, G. C. *Rev. chem. Soc.*, **23**, 271, 1969.
[30] Nadgornyi, E. M. *Fizika Tverd. Tela*, **5**, 2723, 1963.
[31] Baranova, G. K. y Nadgornyi, E. M. *Soviet Phys. Crystallogr.*, **13**, 721, 1969.
[32] (a) Rosenblatt, G. M., Pank-Kai Lee y Dowell, M. B. *J. chem. Phys.*, **45**, 3454, 1966.
(b) Rosenblatt, G. M. y Pank-Kai Lee. *Ibid.* (En prensa.)
[33] Robbins, K. G. y Thomas, J. M. (Trabajo no publicado.)
[34] Williams, J. O., Evans, J. R. N. y Thomas, J. M. (En preparación.)
[35] Evans, E. L. y Thomas, J. M. «Proceedings of Third Conference on Industrial Carbons and Graphites» (Soc. Chem. Industry), Londres. 1970.
[36] Thomas, J. M. y Glenda Hughes, E. E. *Carbon*, **1**, 209, 1964.
[37] Bassett, G. A., Menter, J. W. y Pashley, D. W. *Discuss. Faraday Soc.*, **28**, 1, 1959.
[38] Betghe, H., Scholtz, R. y Schmidt, V. *I bid.*, **38**, 79, 1964.
[39] Hennig, G. R. *Science*, **147**, 733, 3659, 1965.
[40] Bahl, O. P., Evans, E. L. y Thomas, J. M. *Proc. R. Soc.*, A, **306**, 53, 1968.
[41] Thomas, J. M. *Adv. Catalysis*, **19**, 293, 1969.
[42] Mitchell, J. W. En «Growth and Perfection of Crystals», pág. 386. J. Wiley and Sons, Nueva York. 1958.
[43] Thomas, J. M. y Williams, J. O. *Chem. Communs*, 432, 1967.
[44] Anderson, J. S. y Hyde, B. G. *J. phys. Chem. Solids*, 28, 1393, 1967.
[45] Whelan, M. V. *Solid-St. Electron.*, **12**, 963, 1969.